

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** (11) **2 395 832** (13) **C1**

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(51) МПК

G05D 16/00 (2006.01)**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

Статус: не действует (последнее изменение статуса: 09.04.2018)
Пошлина: учтена за 6 год с 07.04.2014 по 06.04.2015

(21)(22) Заявка: **2009112894/28**, 06.04.2009(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
06.04.2009(45) Опубликовано: **27.07.2010** Бюл. № 21(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2251025 C1, 27.04.2005. RU
2262731 C2, 20.10.2005. RU 2128359 C1,
27.03.1999. RU 8750 U1, 16.12.1998. US
4080993 A, 28.03.1978.

Адрес для переписки:

**620012, г.Екатеринбург, ул. Стахановская,
32, кв.132, А.И. Вылкову**

(72) Автор(ы):

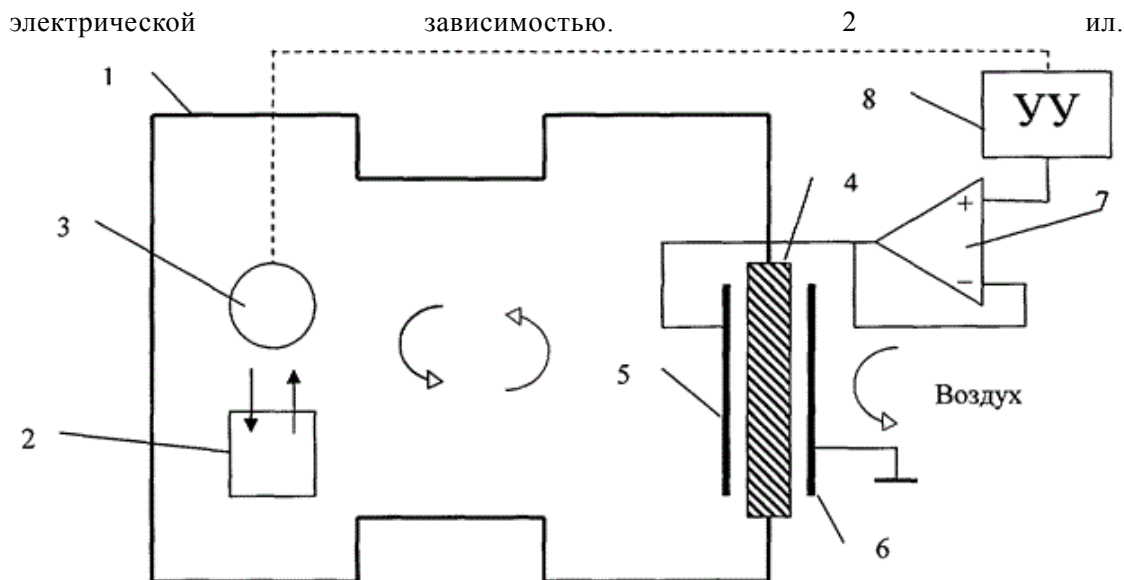
**Удилов Александр Евгеньевич (RU),
Вылков Алексей Ильич (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**Государственное образовательное
учреждение высшего профессионального
образования Уральский государственный
университет им. А.М. Горького (RU)**

(54) СПОСОБ ПОДДЕРЖАНИЯ ЗАДАННОГО ДАВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА**(57) Реферат:**

Изобретение относится к области автоматического контроля и поддержания на стабильном уровне парциального давления (фугитивности) кислорода в замкнутом объеме. Техническим результатом изобретения является повышение точности процесса регулирования парциального давления кислорода, минимизация отклонений парциального давления кислорода в ходе проводимого процесса от заданной величины. Способ поддержания заданного давления кислорода в замкнутом объеме, содержащем источник и/или поглотитель кислорода, с использованием датчика парциального давления кислорода, электрохимического насоса, имеющего мембрану из твердого кислородпроводящего электролита с нанесенными на нее пористыми электродами, соединенными с источником питания, и управляющего устройства заключается в том, что в источнике питания создают электрическую обратную связь по напряжению. Выходное напряжение источника питания, приложенное к электродам насоса, задают по заданному закону регулирования, определяемому



Фиг. 1

Настоящее изобретение относится к области автоматического контроля и поддержания на стабильном уровне определенных параметров процесса, а именно парциального давления (фугитивности) кислорода в замкнутом объеме.

Известны многочисленные способы измерения парциального давления кислорода (см., например, патент РФ №2270438, дата публикации - 10.04.2005 года; патент США №4601809 от 22 июля 1986 года и т.д.). Отличаясь многообразным характером принятых принципов измерения парциального давления кислорода, инструменты и способы для этой цели не предназначены для поддержания, например, в замкнутом объеме стабильной величины данного параметра.

Известен способ поддержания в замкнутом объеме определенного постоянного парциального давления кислорода путем помещения в него смеси порошков металла и его оксида при температуре, обеспечивающей достаточно быстрое установление равновесия с газовой средой (см., например, патент РФ №2092827, дата публикации - 10.10.1997 года). В данном изобретении используют устройство для измерения парциального давления кислорода, содержащее твердый электролит и электроды, соединенные с выводами для снятия сигнала. Твердым электролитом является пленка оксида материала, из которого изготовлен первый электрод, выполненный в виде металлической матрицы и размещенный внутри пленки оксида. Первый вывод для снятия сигнала подсоединен к металлической матрице в области раздела «металл-оксид», при этом второй электрод расположен на поверхности пленки оксида и выполнен в виде проницаемого для кислорода электропроводящего слоя. В пленке оксида возникает градиент электрического поля, а на ее фазовых границах "газ - оксид" и "оксид - металл" разность электрических потенциалов, величина которой определяется по формуле:

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{p_{O_2}''}{p_{O_2}'} \right),$$

где p_{O_2}'' - парциальное давление кислорода в газовой фазе,

p_{O_2}' - парциальное давление кислорода в области раздела фаз "металл - оксид",

R - универсальная газовая постоянная,

T - температура твердого электролита пленки оксида (среды) в градусах К,

F - постоянная Фарадея.

Недостатками данного способа является невозможность получения иных значений давления кислорода, кроме равновесного для данной пары металл-оксид при заданной температуре, и возможность быстрого полного окисления либо восстановления используемой смеси.

Известен также способ создания заданного парциального давления кислорода, заключающийся в извлечении из герметичной камеры содержащегося в ней кислорода с последующим введением известного количества кислорода при помощи электрохимического насоса (см., например, а.с. СССР №1784907, опубликовано 30.12.1992 г., бюл. №48). В данном авторском свидетельстве указано на известность способа измерения парциального давления кислорода, основанного на применении

потенциометрической твердоэлектролитной ячейки, один из электродов которой - сравнительный, омывается атмосферным воздухом, а другой - рабочий, контактирует с анализируемым газом. Аналитическим сигналом для измерения при этом служит ЭДС твердоэлектролитной ячейки, связанная с парциальным давлением кислорода в сравнительной и анализируемой средах вышеприведенной формулой Нернста. В данном случае:

E - ЭДС твердоэлектролитной ячейки,

$p_{O_2}^{'}$ - парциальное давление кислорода в сравнительной среде,

$p_{O_2}^{'}$ - парциальное давление кислорода в анализируемой среде,

а учетверенная постоянная Фарадея соответствует количеству электричества, необходимому для электрохимического переноса одного моля молекулярного газообразного кислорода.

Недостатки способа по а.с. СССР №1784907 состоят в невозможности получения давлений порядка 10^{-3} атм и ниже, чувствительность к наличию источников и поглотителей кислорода, необходимость точного знания объема камеры.

Наиболее близкой к настоящему изобретению является высокотемпературная камера к рентгеновскому дифрактометру (см., патент РФ на полезную модель №72329, опубликовано - 10.04.2008 года). Камера снабжена системой поддержания парциального давления кислорода, которая включает в себя электрохимический кислородный насос из стабилизированного диоксида циркония, кислородный датчик из стабилизированного диоксида циркония, управляющий контроллер, газопроводы подвода и отвода газовой атмосферы и циркуляционный насос для обеспечения постоянного газового потока. Указанные конструктивные элементы при наличии герметичного и принудительно охлаждаемого корпуса, снабженного двумя патрубками для подключения газопроводов, образуют замкнутый контур газовой атмосферы, а управляющий контроллер обеспечивает контроль и регулирование парциального давления кислорода в газовой атмосфере. Данное устройство предоставляет возможность исследования структуры вещества в атмосфере с изменяемым парциальным давлением кислорода при высоких температурах. Основным недостатком приведенной выше полезной модели является неопределенность закона регулирования, что не дает возможности судить о точности поддержания заданного парциального давления. Недостатком также является большое расстояние между исследуемым образцом и датчиком давления, что приводит к погрешности измерения фугитивности, связанной с подсосом атмосферного воздуха и различием температуры вблизи датчика и образца.

Технической задачей настоящего изобретения является установление нового закона регулирования парциального давления в замкнутом объеме.

Достижимый технический результат настоящего изобретения состоит в повышении точности процесса регулирования парциального давления кислорода в замкнутом объеме, соответственно в минимизации отклонений парциального давления кислорода в ходе проводимого процесса от заданной величины.

Для достижения заявленного технического результата в способе поддержания заданного давления кислорода в замкнутом объеме, содержащем источник и/или поглотитель кислорода, с использованием датчика парциального давления кислорода, электрохимического насоса, имеющего мембрану из твердого кислородпроводящего электролита с нанесенными на нее пористыми электродами, соединенными с источником питания, и управляющего устройства, в источнике питания создают электрическую обратную связь по напряжению, а его выходное напряжение, приложенное к электродам насоса, задают по закону регулирования, определяемому формулой:

$$U = U_0 + K_p (U_0 - U_p) + \int_0^t K_I (U_0 - U_p) dt + K_{p1} (p_0 - p),$$

где U - выходное напряжение источника питания

p_0 - заданное давление,

p - фактическое давление,

p_v - давление на внешнем электроде насоса,

K_p , K_I , K_{p1} - константы регулирования, зависящие от величины замкнутого объема, конфигурации окружающей его оболочки, а также взаимного расположения датчика и насоса.

$$U_0 = \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{p_0}{p_*} \right) - \text{собственная ЭДС насоса, которая имела бы место при давлении}$$

в области его внутреннего электрода, равном p_0 ,

$$U_p = \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{p}{p_*} \right) - \text{собственная ЭДС насоса, которая имела бы место при давлении}$$

в области его внутреннего электрода, равном p .

Сущность настоящего изобретения состоит в следующем.

Необходимость поддержания с высокой точностью широкого диапазона заданных значений парциального давления (фугитивности) кислорода вплоть до 10^{-30} атм в замкнутом объеме является необходимым условием работы многих типов научно-исследовательского оборудования, предназначенного для изучения свойств материалов на основе нестехиометрических соединений, главным образом оксидов, а также для получения таких материалов в промышленных и лабораторных условиях.

Во многих системах автоматического регулирования управляющий сигнал меняется по закону, присущему пропорционально-интегральным (ПИ) и пропорционально-интегрально-дифференциальным (ПИД) регуляторам. Это же относится к известным системам поддержания постоянного давления кислорода в замкнутом объеме (см., например, источник WO 2005/111270, дата опубликования 24.11.2005 или аналог - United States Patent Application Publication, Pub. №2008/0217187 A1 от 11 сентября 2008 года). Установлено экспериментально, что управляющий сигнал, сформированный по данным принципам применительно к устройству, призванному поддерживать постоянное парциальное давление в замкнутом объеме и состоящему из поименованных выше элементов, не обеспечивает нужную и достаточную точность регулирования в широком диапазоне значений давления при постоянных константах регулирования. Экспериментально же установлено, что заявленный вид закона регулирования полностью обеспечивает необходимую точность в случае применения соответствующих элементов собственно регулятора. Также установлено, что отсутствие в источнике питания насоса отрицательной обратной связи по напряжению, обеспечивающей независимость напряжения на электродах насоса от текущих значений его электрического сопротивления и собственной ЭДС, зачастую приводит к возникновению таких автоколебаний давления кислорода, которые не удастся погасить подбором констант регулирования. Изменение давления кислорода на внутреннем электроде насоса приводит к изменению его собственной ЭДС. Поддержание же постоянства напряжения на насосе при этом приводит к изменению тока через насос таким образом, что создается дополнительный быстродействующий контур регулирования.

Принципиальная схема регулирования и поддержания постоянного парциального давления кислорода в замкнутом объеме приведена на фиг.1. В замкнутую оболочку 1 помещен объект 2, вокруг которого необходимо поддерживать атмосферу с заданным давлением кислорода. Этот объект, как правило, также является источником или поглотителем кислорода. Вблизи него расположен датчик давления 3. Электрохимический насос, включающий мембрану 4, выполненную из твердого кислородпроводящего электролита, внутренний газопроницаемый электрод 5 и наружный электрод 6, находящийся в атмосфере, богатой кислородом, например в воздухе, размещен от объекта 2 на расстоянии, достаточном для исключения влияния на объект градиента давления кислорода, возникающего вблизи работающего насоса. Электроды насоса подключены к источнику напряжения 7, выходное напряжение которого задается управляющим устройством 8 согласно вышеприведенной формуле

$$U = U_0 + K_p (U_0 - U_p) + \int_0^t K_I (U_0 - U_p) dt + K_{p1} (p_0 - p).$$

Для работы насоса поддерживается оптимальная температура и в случае необходимости создается принудительная циркуляция газа между насосом с одной стороны и объектом и датчиком с другой. Устройство функционирует следующим образом. После герметизации внешней оболочки создают необходимую для работы узлов устройства температуру. Далее производят определение констант регулирования. Для этого в управляющем устройстве устанавливают такую величину задания p_0 , при которой гашение автоколебаний в контуре регулирования представляет наибольшую трудность, и в то же время достаточно низкую, чтобы величина константы K_{p1} не влияла на процесс регулирования, например равную 10^{-8} атм. Далее константу K_p устанавливают равной 1, а K_I подбирают по одной из методик, разработанных для ПИ-закона регулирования. Далее, при наличии сильных

автоколебаний экспериментально уточняют K_p , варьируя ее в диапазоне 0,5-2. После этого устанавливают константу $K_{p1}=1$ В/атм и, подняв заданное значение давления до величины, близкой к наибольшему значению из тех, что предполагается использовать, производят экспериментальное уточнение его значения. Медленные затухающие колебания при смене задания являются признаком слишком малого значения K_{p1} , а более быстрые незатухающие колебания свидетельствуют о чрезмерно высоком ее значении. После подбора констант устанавливается требуемое значение задания.

Пример 1.

Для исследования электропроводности допированного титаном манганита лантана $\text{LaMn}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ использовалось устройство, аналогичное представленному на фиг. 1. Измерение проводилось при температуре 1000°C , когда кислородный насос сохраняет свою работоспособность. Оболочка 1 представляла собой герметично закрытую пробирку диаметром 10 мм, целиком выполненную из твердоэлектролитной керамики состава $\text{ZrO}_2+\text{Y}_2\text{O}_3$. Электроды 5 и 6 представляли собой слои губчатой платины, нанесенные непосредственно на внутреннюю и наружную поверхности пробирки. В качестве объекта 2 выступал спеченный образец исследуемого вещества с прикрепленными электродами для измерения электропроводности. Вблизи него на поверхности пробирки была нанесена пара электродов, аналогично электродам 5 и 6, которые вместе с твердым электролитом образовали датчик давления кислорода. Пробирка была нагрета до температуры 1000°C в среде воздуха.

Использование ПИ-закона регулирования, выражаемого формулой:

$$U = K_p \left[(U_0 - U_p) + \int_0^t K_I (U_0 - U_p) dt \right],$$

где U - выходное напряжение источника питания

$$U_0 = \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{p_0}{p_v} \right) - \text{собственная ЭДС насоса, которая имела бы место, при давлении}$$

в области его внутреннего электрода, равном p_0 ,

$$U_p = \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{p}{p_v} \right) - \text{собственная ЭДС насоса, которая имела бы место при}$$

давлении в области его внутреннего электрода, равном p ,

p_0 - заданное давление,

p - фактическое давление,

p_v - давление на внешнем электроде насоса,

K_p, K_I - константы регулирования,

позволяет подобрать константы регулирования, которые обеспечивают необходимую точность поддержания давления только в диапазоне значений, прилегающих к точке, в которой велась настройка. За пределами этих диапазонов амплитуда колебания достигала 5 по десятичному логарифму парциального давления кислорода, выраженному в атмосферах. При размыкании обратной связи в источнике напряжений стабильного поддержания давления в пределах от -5 до $-10 \log(p\text{O}_2, \text{атм.})$ добиться не удалось. Применение ПИД-закона регулирования не привело к существенному улучшению результатов.

При изменении напряжения, приложенного к электродам насоса, по заявляемому в настоящем изобретении закону регулирования, выраженному вышеприведенной формулой:

$$U = U_0 + K_p (U_0 - U_p) + \int_0^t K_I (U_0 - U_p) dt + K_{p1} (p_0 - p)$$

(расшифровка обозначений также приведена выше)

результат соответствовал предъявляемым требованиям.

Для значений констант $K_I=10^{-3} \text{ сек}^{-1}$, $K_p=1$ и $K_{p1}=1$ В/атм при измерении электропроводности в диапазоне давлений от $10^{-0,68}$ до 10^{-15} атм. точность поддержания парциального давления кислорода составила в областях $-0,68 \leq \log(p\text{O}_2, \text{атм.}) < -5$ и $-9 < \log(p\text{O}_2, \text{атм.}) \leq -15,5$ была $\pm 0,02$ по логарифмической шкале. В области $-5 \leq \log(p\text{O}_2, \text{атм.}) \leq -9$ точность поддержания парциального давления кислорода составила $\pm 0,05$ по логарифмической шкале.

Пример 2.

Для исследования электропроводности при температуре от 500°C, при которой кислородный насос неработоспособен в связи с малой электропроводностью твердого электролита, была применена установка, изображенная на фиг.2. Образец изучаемого вещества 2 помещен вблизи датчика давления кислорода 3 в электропечи 9. Кислородный насос, представляющий собой мембрану 4 в виде пробирки, целиком выполненной из твердоэлектролитной керамики состава $ZrO_2+Y_2O_3$, непосредственно на внутреннюю и наружную поверхности которой нанесены электроды из губчатой платины, помещен в отдельную электропечь 10, в которой поддерживали температуру около 800°C. Внешняя поверхность пробирки с нанесенным электродом находилась в воздушной среде, а к электроду, находящемуся во внутреннем объеме, подавали посредством циркуляционного насоса 11 газ из печи 9.

Были определены следующие значения констант регулирования $K_I=2,5 \cdot 10^{-2} \text{ сек}^{-1}$, $K_p=1,6$ и $K_{p1}=1 \text{ В/атм}$, при этом величина колебаний во всем диапазоне давлений от $10^{-0,68}$ до 10^{-18} атм составила не более $\pm 0,08 \log(pO_2, \text{ атм.})$.

Таким образом, создание в источнике питания электрической обратной связи по напряжению и задание величины выходного напряжения, приложенного к электродам насоса, по закону регулирования, определяемому вышеприведенной формулой по настоящему изобретению, не являющейся на сегодня известной и используемой, позволяет поддерживать заданное давление кислорода в замкнутом объеме с большой точностью и соответственно минимизировать отклонение парциального давления кислорода в ходе проводимого процесса от заданной величины.

Формула изобретения

Способ поддержания заданного давления кислорода в замкнутом объеме, содержащем источник и/или поглотитель кислорода, с использованием датчика парциального давления кислорода, электрохимического насоса, имеющего мембрану из твердого кислородпроводящего электролита с нанесенными на нее пористыми электродами, соединенными с источником питания, и управляющего устройства, отличающийся тем, что в источнике питания создают электрическую обратную связь по напряжению, а его выходное напряжение, приложенное к электродам насоса, задают по закону регулирования, определяемому формулой:

$$U = U_0 + K_p(U_0 - U_p) + \int_0^t K_I(U_0 - U_p)dt + K_{p1}(p_0 - p),$$

где U - выходное напряжение источника питания,

p_0 - заданное давление,

p - фактическое давление,

p_v - давление на внешнем электроде насоса,

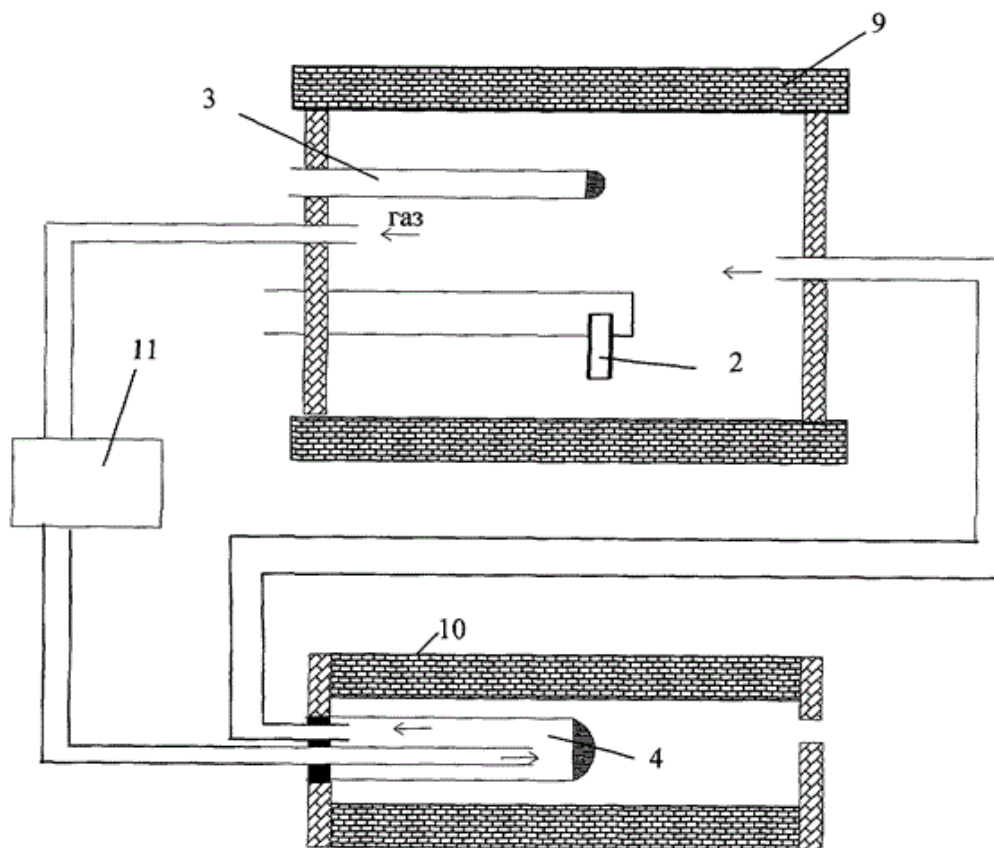
K_p , K_I , K_{p1} - константы регулирования, зависящие от величины замкнутого объема, конфигурации окружающей его оболочки, а также взаимного расположения датчика и насоса,

$U_0 = \frac{RT}{4F} \ln\left(\frac{p_0}{p_v}\right)$ - собственная ЭДС насоса, которая имела бы место, при давлении в

области его внутреннего электрода, равном p_0 ,

$U_p = \frac{RT}{4F} \ln\left(\frac{p}{p_v}\right)$ - собственная ЭДС насоса, которая имела бы место при давлении в

области его внутреннего электрода, равном p .



Фиг. 2

ИЗВЕЩЕНИЯ

ММ4А Досрочное прекращение действия патента из-за неуплаты в установленный срок пошлины за поддержание патента в силе

Дата прекращения действия патента: **07.04.2011**

Дата публикации: [20.02.2012](#)

NF4A Восстановление действия патента

Дата, с которой действие патента восстановлено: **27.12.2012**

Дата внесения записи в Государственный реестр: **27.12.2012**

Дата публикации: [27.12.2012](#)

РС4А Государственная регистрация перехода исключительного права без заключения договора

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина" (RU)

Правопреемник:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина" (RU)

Лицо(а), исключительное право которого(ых) переходит без заключения договора:

Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Уральский государственный университет имени А.М. Горького" (RU)

Дата и номер государственной регистрации перехода исключительного права: **26.09.2013 РП0003460**

Дата внесения записи в Государственный реестр: **26.09.2013**

Дата публикации: [10.11.2013](#)

ММ4А Досрочное прекращение действия патента из-за неуплаты в установленный срок пошлины за поддержание патента в силе

Дата прекращения действия патента: **07.04.2015**

Дата публикации: [20.11.2015](#)